

# **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПИГМЕНТА НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*Залесова О.Л., Рудой В.М., Соловьев А.С.,  
УрФУ, vlmx@rambler.ru*

Электрохимические измерения весьма информативны и играют важную роль в определении коррозионной стойкости различных покрытий. Применительно к лакокрасочным покрытиям с непроводящими компонентами проведение поляризационных измерений на сплошных, неповрежденных покрытиях практически невозможно. Одним из возможных методов получения информации о свойствах таких покрытий в агрессивной среде, является выполнение импедансных измерений на покрытиях малой толщины.

Целью данной работы является исследование возможностей метода импедансной спектроскопии при оценке влияния объемной концентрации пигмента на свойства эпоксидного покрытия.

## **Объекты исследования и результаты эксперимента**

В работе исследовали эпоксидные покрытия с разной степенью наполнения (0,00 %; 4,50 %; 9,60 %; 15,40 %; 22,07 %; 25,02 %; 29,82 %), нанесенные на стальные пластинки. В качестве наполнителя использован кварцевый песок. Толщина покрытий составляла 60-70 мкм. Расчетная критическая объемная концентрация равна 25,03 %.

Образцы с покрытием выдерживали в 3 % водном растворе NaCl в комнатных условиях от 1 до 4 суток. Измерение импеданса проводили ежедневно на приборе Solartron 1280C с использованием модуля анализатора частот, фиксируя изменение частотного спектра импеданса во времени, в интервале частот от 2 Гц до 20 кГц. Рабочим электродом была стальная пластина с нанесенным на неё покрытием, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным электродом – платиновая спираль. Результаты измерений обрабатывали с помощью программы ZView, получая удовлетворительное согласие между экспериментальным и подобранным с помощью эквивалентной схемы годографом.

Высокое сопротивление образцов существенно затрудняло проведение измерений. Несмотря на все меры по экранированию измерительной ячейки и развязки цепи питания, как измерительного прибора, так и подключенного к нему компьютера, при измерении образцов с большим сопротивлением, наблюдалась значительная зашумленность данных. Однако совокупность экспериментальных точек имела четкий геометрический рисунок, а рассчитанный на основе подобранной эквивалентной схемы годограф, хорошо аппроксимировал полученные результаты (рис. 1, 2).

Обращает на себя внимание то, что с увеличением содержания наполнителя существенно изменяется как форма годографа, так и значения импеданса. В отсутствие наполнителя и при его малом содержании и активная, и реактивная составляющие импеданса, как правило, выше.

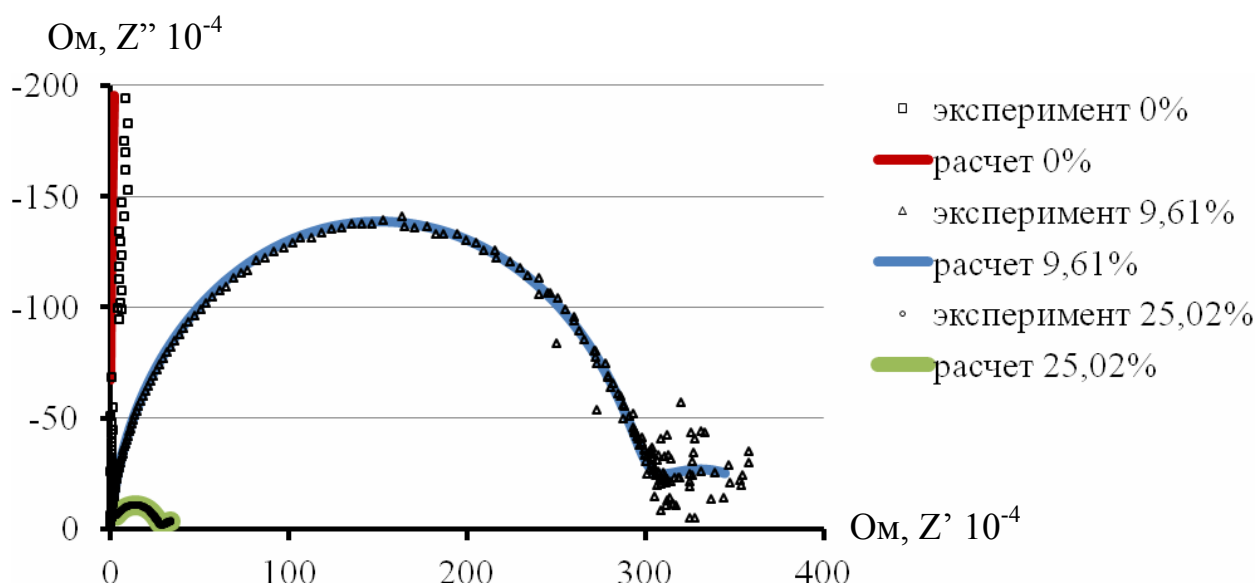


Рис. 1. Годографы образцов покрытий после выдержки в течение одних суток в зависимости от содержания наполнителя

У покрытий толщиной 60-70 мкм при отсутствии наполнителя и при малом его содержании изменение формы годографа в процессе выдержки в солевом растворе происходит в течение всего двух-трех суток. При большем наполнении изменение формы годографа не столь значительно – это справедливо при наполнении больше 4,5 %. В качестве примера приведены годографы (рис. 2) для образцов с содержанием наполнителя 4,50 % и 25,02 %. Как видно на рис. 2, форма годографа меняется от практически вертикальной линии, полученной после первых суток в растворе, до полуокружности, зафиксированной на вторые сутки (рис. 2а). При большем содержании наполнителя форма годографа почти не меняется, несколько уменьшаются значения импеданса, что связано с более глубоким проникновением электролита в покрытие (рис. 2б).

Таким образом, измеряемый импеданс оказался весьма чувствителен к составу композиционного покрытия. При надлежащем выборе толщины покрытия и времени выдержки в агрессивной среде, измерения можно проводить на образцах с очень высоким сопротивлением, для которых поляризационные измерения невозможны.

Для аналитического описания экспериментальных данных были использованы эквивалентные схемы двух типов, представленные на рис. 3.

Элемент постоянной фазы  $Z_{CPE} = T \cdot (j\omega)^P$  включает два показателя  $T$  и  $P$ . Таким образом, при аппроксимации экспериментальных данных схемой а), требовалось найти три постоянных, а при использовании схемы б) – шесть. Значения подобранных с помощью программы ZView элементов, с соответствующими каждому звену индексами, представлены в таблице.

Как следует из приведенных рисунков, качество аппроксимации удовлетворительное.

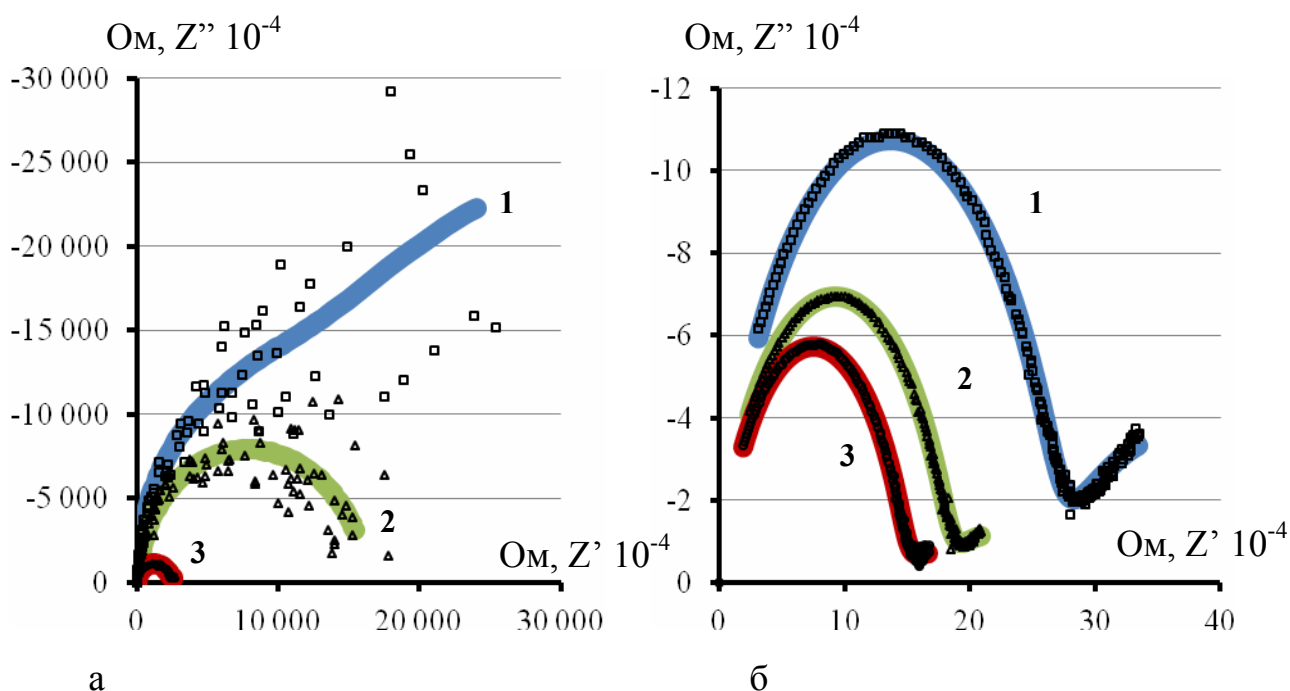


Рис. 2. Годографы образцов покрытий при выдержке в течение трех суток при содержании наполнителя: а) 4,50 %; б) 25,02 %, где 1; 2 и 3 – экспериментальный ( $\square$ ;  $\triangle$ ;  $\circ$ ) и расчетный (  $\square$  ;  $\triangle$  ;  $\circ$  ) годографы после 1; 2 и 3 суток соответственно



Рис. 3. Эквивалентные схемы для описания годографов импеданса покрытий: CPE – элемент постоянной фазы, R – активная составляющая импеданса

Значения элементов эквивалентных схем для годографов, представленных на рисунках 1 и 2

Элементы схем		0,00 %	4,50 %				9,61 %	25,02 %		
		1 сут	1 сут	2 сут	3 сут	1 сут	1 сут	2 сут	3 сут	3 сут
CPE1	T1	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	
	P1	1,0	0,9	0,9	0,7	0,7	0,4	0,4	0,3	
R1		$1,2 \cdot 10^{+9}$	$5,8 \cdot 10^{+8}$	$1,2 \cdot 10^{+8}$	$6,4 \cdot 10^{+6}$	$7,8 \cdot 10^{+5}$	$2,0 \cdot 10^{+5}$	$7,2 \cdot 10^{+4}$	$5,1 \cdot 10^{+4}$	
CPE2	T2	-	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	
	P2	-	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	
R2		-	$1,1 \cdot 10^{+8}$	$4,6 \cdot 10^{+7}$	$2,3 \cdot 10^{+7}$	$3,0 \cdot 10^{+6}$	$2,6 \cdot 10^{+5}$	$1,8 \cdot 10^{+5}$	$1,4 \cdot 10^{+5}$	

Обобщая результаты исследования, следует отметить, что электрохимический метод позволит оптимизировать состав композиции, снизить энергозатраты и увеличить срок эксплуатации покрытия.

Работа выполнена при поддержке РФ ФИ, проект № 11-03-00226а.